

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-297107

(43)Date of publication of application : 24.10.2000

(51)Int.CI. C08F 2/22
C08F 8/12
C08F 20/12
C08F290/06
C08J 3/12
C08L 29/04
//(C08F290/06
C08F218:04)

(21)Application number : 11-106234

(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE

(22)Date of filing : 14.04.1999

(72)Inventor : EDASAWA KATSUMI
SHIBUYA MITSUO

(54) EMULSION AND DISPERSION STABILIZER, EMULSION THEREFROM, AND REDISPERSIBLE EMULSION POWDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an emulsion which provide an excellent emulsion and dispersion stabilizer having excellent emulsion and dispersion capacity and excellent in polymerization stability, standing stability, dilution stability, and mechanical stability, and a redispersible emulsion powder.

SOLUTION: This emulsion and dispersion stabilizer comprises a vinyl ester resin (A) contg. polyoxyalkylene groups, which contains 1-20 mol% polyoxyalkylene groups having 5-100 repeating unit of an oxyalkylene group and has 30-80% average saponification, 50-500 average polymerization degree and not less than 70° C clouding point of its 4 wt.% aq. solution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the repeat unit of an oxy-alkylene group — the polyoxyalkylene group of 5–100 — 1–20–mol % — the emulsification distribution stabilizer which it contains, and whenever [average saponification] is 30–80–mol %, and average degree of polymerization is 50–500 further, and is characterized by consisting of polyoxyalkylene group content vinylester resin (A) whose cloudy point of a water solution is 70 degrees C or more 4% of the weight.

[Claim 2] The emulsification distribution stabilizer according to claim 1 characterized by making polyoxyalkylene group vinylester resin (A) contain the aceto acetyl group further.

[Claim 3] The emulsification distribution stabilizer according to claim 2 to which the aceto acetyl group content is characterized by 0.1–5–mol being %.

[Claim 4] a claim — the emulsion characterized by coming to carry out the emulsion polymerization of the acrylic monomer using the emulsification distribution stabilizer of a publication one to 3 either.

[Claim 5] a claim — the emulsion characterized by coming to carry out the emulsion polymerization of the acrylic monomer using the pre emulsion which contains the emulsification distribution stabilizer and the acrylic monomer of a publication one to 3 either.

[Claim 6] The redispersible emulsion powder characterized by coming to carry out spray drying of the emulsion according to claim 4 or 5.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] This invention relates to the emulsification distribution stabilizer which consists of polyoxyalkylene group content vinylester resin in which the outstanding emulsification dispersion force is shown, and its application in the emulsion polymerization of an acrylic monomer about the emulsification distribution stabilizer at the time of the emulsion polymerization of a partial saturation monomer, and its application in more detail.

[Field of the Invention]

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, on the occasion of the emulsion polymerization of a vinyl ester system monomer, especially vinyl acetate, polyvinyl alcohol system resin is used as an emulsification distribution stabilizer. And it is known the degree of polymerization of polyvinyl alcohol system resin, and whenever [saponification] that the obtained emulsion viscosity, a water resisting property, stability, etc. will be greatly influenced according to distribution of a **** machine etc.

[0003] Moreover, JP,3-60321,B and JP,60-54961,B are one of the things using denaturation polyvinyl alcohol system resin as a distributed stabilizer. A JP,60-54961,B indication technique is related with the emulsion-polymerization approach which used acetoacetic ester-ized polyvinyl alcohol as an emulsifier about the distributed stabilizer which a JP,3-60321,B indication technique becomes from the vinylester resin which has an oxy-alkylene group in a polymer side chain.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although the approach of trickling into the polymerization system of reaction of an acrylic monomer the solution (pre emulsion) which carried out mixed distribution of the acrylic monomer at the water solution of an emulsification distribution stabilizer is performed in recent years on the occasion of the emulsion polymerization of an acrylic monomer In the case where polyvinyl alcohol system resin is used for an emulsification distribution stabilizer Since the compatibility of polyvinyl alcohol system resin and an acrylic monomer is low and is lack of emulsification dispersion force, Since this pre emulsion cannot be obtained but an emulsion polymerization must be carried out by the dropping approach of an acrylic monomer, the present condition is that the emulsion of polymerization stability good about the acrylic emulsion obtained or description is not obtained.

[0005] Although it is possible to lower whenever [saponification / of polyvinyl alcohol system resin] since the compatibility of polyvinyl alcohol system resin and an acrylic monomer is improved, conversely, a cloudy point is discovered in a polyvinyl alcohol system resin water solution, emulsification dispersion force declines in the temperature of 65-85 degrees C at the time of an emulsion polymerization, and it stops furthermore, being suitable for an emulsion polymerization.

[0006] On the other hand, in JP,60-54961,B using JP,3-60321,B and acetoacetic ester-ized polyvinyl alcohol system resin using the polyvinyl alcohol system resin which has an oxy-alkylene group as a distributed stabilizer as a distributed stabilizer, although the neglect stability of an emulsion, dilution stability, etc. are improved, it is not still satisfactory and the further improvement is called for. Furthermore, the above-mentioned official report etc. does not have the publication about a pre emulsion, and the emulsification distribution stabilizer corresponding to the emulsion polymerization using a pre emulsion is called for.

[0007] Moreover, about a redispersible emulsion powder, handling is easy by being powder as compared with the usual emulsion. Although transportation is easy and has the advantage which re-distributes underwater and can be used for it like the usual emulsion by adding and agitating powder in water at the time of use since water is not included The demand of the redispersible emulsion powder which the actual condition is that the emulsion which was excellent in redispersible about the acrylic resin emulsion excellent in chemical performance and the physical engine performance is not obtained, and was excellent in redispersible or the engine performance of a coat is increasing.

[0008] So, it aims at offering the emulsification distribution stabilizer which was excellent in emulsification dispersion force under such a background, and offering the redispersible emulsion powder excellent in the emulsion which was further excellent in polymerization stability, neglect stability, dilution stability, and machine stability and redispersible, and the water resisting property of an emulsion film in this invention.

[0009]

[Means for Solving the Problem] the result to which this invention person etc. repeated research wholeheartedly in view of the above-mentioned situation -- the repeat unit of an oxy-alkylene group --

the polyoxyalkylene group of 5-100 — 1-20-mol % — a header and this invention were completed for the emulsification distribution stabilizer which it contains, and whenever [average saponification] is 30-80-mol %, and average degree of polymerization is 50-500 further; and consists of polyoxyalkylene group content vinylester resin (A) whose cloudy point of a water solution is 70 degrees C or more 4% of the weight agreeing for the above-mentioned purpose.

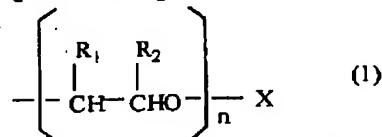
[0010] It is desirable to make polyoxyalkylene group content vinylester resin (A) contain the aceto acetyl group further in this invention in respect of the water resisting property of an emulsion film, and polymerization stability. Moreover, this invention offers the redispersible emulsion powder which comes to carry out spray drying of the emulsion and this emulsion which come to carry out the emulsion polymerization of the acrylic monomer using the above-mentioned emulsification distribution stabilizer.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Below, this invention is explained at a detail. The oxy-alkylene group in the polyoxyalkylene group content vinylester resin (A) used by this invention has the structure shown by the following general formula (1).

[0012]

[Formula 1]



Here, hydrogen or an alkyl group, and X of R₁ and R₂ are either of the organic residue, such as hydrogen, an alkyl group, an alkyl ester group, an alkylamide radical, and a sulfonate radical, and n is the integer of 5-100.

[0013] X is usually hydrogen — desirable — n — 5-100 — the polyoxyalkylene group of 15-55 is preferably practical, and although a polyoxyethylene radical, a polyoxypropylene radical, a polyoxy butylene radical, etc. are effective as a polyoxyalkylene group, a polyoxyethylene radical is more effective preferably.

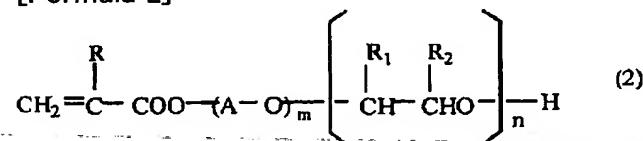
[0014] The approach of arbitration is mentioned especially as the manufacture approach of polyoxyalkylene group content vinylester resin (A), without being limited. For example, the approach of carrying out the polymerization of the vinyl ester to the bottom of existence of ** polyoxyalkylene, the approach of copolymerizing the partial saturation monomer which has ** polyoxyalkylene group, and vinyl ester, the method of making oxidation alkylene back-react to ** polyvinyl alcohol, etc. are mentioned. Especially, the approach of ** is practical from the manufacture side of resin, and an engine-performance side. The approach of ** is explained concretely below.

[0015] The following is illustrated as a partial saturation monomer which has a polyoxyalkylene group. However, in this invention, they are not these things limited to seeing.

(Meta) It is shown by the acrylic ester mold general formula (2), and polyoxyethylene (meta) acrylate, polyoxypropylene (meta) acrylate, etc. are specifically mentioned.

[0016]

[Formula 2]



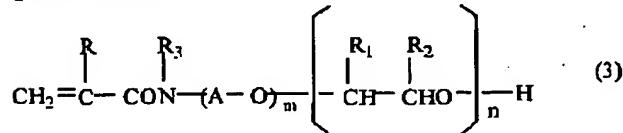
here — R — hydrogen or a methyl group, and A — an alkylene group, a permutation alkylene group, a phenylene group, or a permutation phenylene group — it is — m — 0 or one or more integers, and n — 5-100 — it is the integer of 15-55 preferably.

[0017] (Meta) It is shown by the acrylic-acid amide mold general formula (3), and a polyoxyethylene

(meta) acrylic-acid amide, a polyoxypropylene (meta) acrylic-acid amide, polyoxyethylene (1-(meta) acrylamide -1, 1-dimethyl propyl) ester, etc. are specifically mentioned.

[0018]

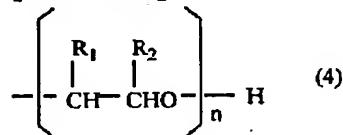
[Formula 3]



Here, the joint kind in which R3 is shown by hydrogen, the alkyl group, or the following general formula (4), and A, R, R1, R2, m and n are the same as that of the above.

[0019]

[Formula 4]

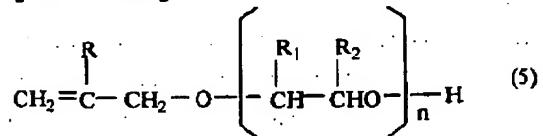


Here, R1, R2, and n are the same as that of the above.

[0020] (Meta) It is shown by the allyl alcohol mold general formula (5), and the polyoxyethylene (meta) allyl compound ether, the polyoxypropylene (meta) allyl compound ether, etc. are specifically mentioned.

[0021]

[Formula 5]

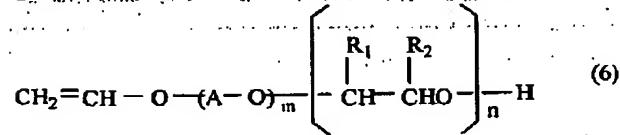


Here, R, R1, R2, and n are the same as that of the above.

[0022] It is shown by the vinyl ether mold general formula (6), and polyoxyethylene vinyl ether, polyoxypropylene vinyl ether, etc. are specifically mentioned.

[0023]

[Formula 6]



Here, A, R1, R2, m, and n are the same as that of the above. The thing of the allyl alcohol mold shown by the above-mentioned general formula (6) also in the monomer containing these polyoxyalkylene groups (meta) is used suitably.

[0024] moreover, as the above-mentioned monomer and vinyl ester to copolymerize, formic-acid vinyl, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, vinyl acetate, capric-acid vinyl, lauryl acid vinyl, BASA tick acid vinyl, palmitic-acid vinyl, vinyl pivalate, stearin acid vinyl, etc. are independent — or although used together and used, vinyl acetate is desirable especially in respect of practicality especially.

[0025] In this invention, the partial saturation monomer containing the *** polyoxyalkylene group mentioned above on the occasion of this polymerization and other general monomers other than vinyl ester are made to exist within less than [10 mol %] and limits by which the water solubility of the emulsification distribution stabilizer of this invention is not spoiled preferably less than [5 mol %], and a polymerization may be performed. The following are mentioned as this monomer.

[0026] [Ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid alkyl ester] crotonic-acid methyl, Ethyl crotonate, itaconic-acid methyl, itaconic-acid ethyl, sorbic-acid methyl, Sorbic-acid ethyl, maleic-acid monoalkyl

ester; maleic-acid dialkyl ester, Oleic acid alkyl ester, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), Acrylic-acid propyl, butyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) pentyl, (Meta) (Meta) Acrylic-acid heptyl, acrylic-acid (meta) octyl, acrylic-acid (meta) DESHIRU, acrylic-acid (meta) hexadecyl, acrylic-acid (meta) octadecyl, etc. are mentioned.

[0027] A [allyl ester of saturation carboxylic acid] stearin acid allyl compound, a lauric-acid allyl compound, a palm-oil-fatty-acid allyl compound, an octylic acid allyl compound, a butanoic acid allyl compound, etc. are mentioned.

[Alpha olefin] ethylene, a propylene, alpha-hexene, alpha-octene, alpha-decene, alpha-dodecen, alpha-hexa decene, alpha-octadecene, etc. are mentioned.

[0028] These alkali-metal salts, ammonium salt, etc. are mentioned to a [ethylene nature unsaturated-carboxylic-acid] (meta) acrylic acid, a crotonic acid, a maleic acid (anhydrous), a fumaric acid, an itaconic acid, and a list.

[Alkyl vinyl ether] propyl vinyl ether, butyl vinyl ether, hexyl vinyl ether, octyl vinyl ether, DESHIRU vinyl ether, dodecyl vinyl ether, tetradecyl vinyl ether, hexadecyl vinyl ether, octadecyl vinyl ether, etc. are mentioned.

[0029] The [alkyl allyl compound ether] propyl allyl compound ether, the butyl allyl compound ether, the hexyl allyl compound ether, the octyl allyl compound ether, the DESHIRU allyl compound ether, the dodecyl allyl compound ether, the tetradecyl allyl compound ether, the hexadecyl allyl compound ether, the octadecyl allyl compound ether, etc. are mentioned.

[Other] (meta) acrylamides, acrylonitrile (meta), an allyl compound (meta) sulfonate, an ethylene nature partial saturation sulfonate, styrene, a vinyl chloride, etc. are mentioned.

[0030] In copolymerizing, there is especially no limit, a well-known polymerization method is used for arbitration, but the solution polymerization which usually uses alcohol, such as a methanol, ethanol, or isopropyl alcohol, as a solvent is carried out. Of course, an emulsion polymerization and a suspension polymerization are also possible. As an approach to teach a monomer in this solution polymerization, the whole quantity of vinyl ester and said a part of polyoxyalkylene group content partial saturation monomer can be taught first, a polymerization can be started, and the means of arbitration, such as the approach of adding the remaining partial saturation monomer continuously or in division during a polymerization period and the approach of carrying out package preparation of the former, can be used.

[0031] A copolymerization reaction is performed using well-known radical polymerization catalyst and low-temperature activity catalysts, such as - azobis-2,4-dimethylvaleronitrile, and 2 and 2'-azobis-2-methyl butyronitrile, 2, and 2'1, 1'-azobis (1-acetoxy-1-phenyl ethane), azobisisobutyronitril, an acetyl peroxide, a benzoyl peroxide, and lauroyl peroxide. Moreover, reaction temperature is chosen from the range of 40 degrees C – boiling point extent.

[0032] The vinylester resin containing the polyoxyalkylene group obtained by the approach like the above needs to saponify a vinyl ester component further and to change into a vinyl alcohol component, and whenever [this saponification] is 30–80-mol %. It is 40–75-mol % more preferably, and is 50–70-mol % especially preferably. Whenever [this saponification] becomes difficult [it / to make the cloudy point of a 4 % of the weight water solution of this polyoxyalkylene group content vinylester resin into 70 degrees C or more less than / 30 mol %], and when 80-mol % is exceeded, the emulsification dispersion force over the acrylic monomer of this polyoxyalkylene group content vinylester resin will decline.

[0033] In saponification, a copolymer is dissolved in alcohol, benzene, methyl acetate, etc., and it is carried out to the bottom of existence of an alkali catalyst. A methanol, ethanol, a butanol, etc.. are mentioned as alcohol. The concentration of the copolymer in alcohol is chosen from 20 – 50% of the weight of the range. Water (it is about 0.1 – 5% to the whole quantity) little in a saponification solvent may be used together with alcohol to saponification reaction time. As a saponification catalyst, the alkali catalyst like the hydroxide of alkali metal, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, sodium methylate, sodium ethylate, and a potassium methylate, or an alcoholate is mentioned. The amount of this catalyst used needs to make it the 1 – 100 millimol equivalent to vinyl ester. Moreover, it is also

possible to saponify using the acid catalyst of a sulfuric acid, a hydrochloric acid, etc.

[0034] the thing which is acquired for the polyoxyalkylene group content vinylester resin (A) used for this invention in this way and whose content of this polyoxyalkylene group is 1–20-mol % although it divides and comes out — required — desirable — 1.5–15-mol % — it is 2–ten-mol % still more preferably. This content will be [a cloudy point] less than [1 mol %] discovered at the time of an emulsion polymerization, emulsification dispersion force will decline, when 20-mol % is exceeded, a hydrophilic property becomes high too much and compatibility with an acrylic monomer will fall.

[0035] furthermore, about the average degree of polymerization of this vinylester resin (A), it is 50–500 — required — desirable — 100–400 — it is 150–250 especially preferably. The machine stability of an emulsion polymer particle will run short of this average degree of polymerization less than by 50, and even if it introduces a polyoxyalkylene group, it becomes impossible to maintain the cloudy point of a water solution at 70 degrees C or more 4% of the weight in whenever [30–80 mol saponification / % of], if 500 is exceeded.

[0036] Moreover, in this invention, it is important about polyoxyalkylene group content vinylester resin (A) that the cloudy point in the 4-% of the weight water solution of this vinylester resin (A) is also 70 degrees C or more, and 75–100 degrees C is 80–100 degrees C especially preferably preferably. This cloudy point will be [a cloudy point] discovered at less than 70 degrees C at the time of an emulsion polymerization, the emulsification dispersion power force over the acrylic monomer of this vinylester resin (A) will be spoiled, and effectiveness of this invention is not demonstrated.

[0037] In order to make the cloudy point of this vinylester resin (A) into 70 degrees C or more, it is obtained by controlling the average degree of polymerization of vinylester resin in the above-mentioned range whenever [number / of the content of an oxy-alkylene group, and the repeat units of an oxy-alkylene group /, and saponification / of vinylester resin].

[0038] The polyoxyalkylene group content vinylester resin (A) of this invention is obtained in this way, and it is used as an emulsification distribution stabilizer excellent in emulsification dispersion force, and especially, it is preferably used as an emulsification distribution stabilizer of the emulsion polymerization of an acrylic monomer, and the stable pre emulsion can be formed.

[0039] Furthermore, it is desirable to make the above-mentioned polyoxyalkylene group content vinylester resin (A) contain the aceto acetyl group further in this invention at the point which raises the water resisting property of an emulsion film, and polymerization stability. About the content of the aceto acetyl group, it is desirable that it is [0.1–5 mol] %, and further 0.5–3-mol %, especially 1–2-mol % is desirable. This content falls [the neglect viscosity stability of the emulsion which will be obtained if waterproof improvement is not demonstrated notably but exceeds five mol % falls, or / the cloudy point of the obtained vinylester resin (A)] and is not desirable less than [0.1 mol %].

[0040] Especially as an approach of making the aceto acetyl group containing, although not limited, the following approach is mentioned, for example.

** Manufacture the aceto acetyl group content ethylene nature partial saturation monomer, and copolymerize this with the above-mentioned vinyl ester. The aceto acetyl group content ethylene nature partial saturation monomer is acquired by the following approach here.

[0041] ** -1 Diketene is made to react to a functional-group content ethylene nature partial saturation monomer.

** -2 The ester exchange reaction of this monomer and the acetoacetic ester is carried out.

** As a functional group in -1, hydroxyl, an amide group, a urethane group, the amino group, a carboxyl group, etc. are mentioned. Suitable things are 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxy-3-chloropropyl acrylate, etc. among functional-group content ethylene nature partial saturation monomers.

[0042] ** Make diketene react to the vinylester resin containing an above-mentioned functional-group content ethylene nature partial saturation monomer component. A reaction adds diketene to the copolymer which made organic acids, such as an acetic acid, live together, and should just carry out

heating churning.

** Carry out the ester exchange reaction of the vinylester resin and acetoacetic ester containing the ethylene nature partial saturation monomer component containing acetoacetic ester and the functional group (hydroxyl and ester group) in which an ester interchange is possible.

** vinylester resin — the aceto acetyl group content ethylene nature partial saturation monomer — graft polymerization — or carry out a coexistence polymerization.

[0043] The reaction of the diketene in above-mentioned **-1 or above-mentioned ** can be performed to the bottom of tertiary amine besides a non-catalyst, acids (sulfuric acid etc.), a basic salt, and the catalyst (dibutyltin laurate etc.) existence (sodium acetate etc.) of an organometallic compound. It is desirable to perform the reaction of the acetoacetic ester in above-mentioned **-2 or above-mentioned ** to the bottom of existence of ester interchange catalysts, such as calcium acetate, zinc acetate, and lead oxide. The approach of ** and ** is especially industrially desirable among the approaches of making the above-mentioned aceto acetyl group containing. In addition, it makes it face to contain the aceto acetyl group, you may carry out at the same time it makes a polyoxyalkylene group contain, and before making a polyoxyalkylene group contain, you may carry out to behind.

[0044] The emulsification distribution stabilizer which consists of polyoxyalkylene group content vinylester resin (A) of this invention in this way is useful although an emulsion is manufactured by the emulsion polymerization, the post-emulsification approach, etc. In carrying out an emulsion polymerization, a partial saturation monomer is added temporarily or continuously under existence of ** water, an emulsification distribution stabilizer, and a polymerization catalyst. The **** emulsion-polymerization method which adds temporarily or continuously the dispersion liquid (pre emulsion) which carried out mixed distribution at the water solution of an emulsification distribution stabilizer, heats a partial saturation monomer, and is agitated can carry out under existence of the **** usual emulsion-polymerization method heated and agitated, ** water, an emulsification distribution stabilizer, and a polymerization catalyst.

[0045] As a partial saturation monomer set as the object of an emulsion polymerization, an ethylenic unsaturated monomer, a butadiene system monomer, etc. are mentioned. As an ethylenic unsaturated monomer, vinyl acetate, an acrylic monomer, a vinyl chloride, a vinylidene chloride, acrylonitrile, styrene, ethylene, etc. are mentioned, and these homopolymerization or copolymerization can carry out. The emulsion which comes to carry out the emulsion polymerization of the acrylic monomer also in these using the emulsification distribution stabilizer of this invention is good in respect of mechanical stability, neglect stability, pigment-content powder stability, etc.

[0046] Especially as an acrylic monomer, although not limited, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) propyl, butyl acrylate (meta), 2-ethylhexyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) dodecyl, acrylic-acid (meta) octadecyl, etc. are mentioned. About the emulsion polymerization of an acrylic monomer, it is desirable at the point that carrying out by the emulsion-polymerization method of the above-mentioned ** can control the coarse-grain yield at the time of a polymerization.

[0047] Moreover, as a butadiene system monomer, it is a butadiene. — It is 1, 3, and 2-methylbutadiene. — It is 1, 3, 2, and 3-dimethylbutadiene. — There are 1, 3, the 2-chlorobutadiene -1, and 3 grades, and these are mixed with independent or an ethylenic unsaturated monomer, and are used. It is [— 1, 3, acrylonitrile, styrene, butadiene / — 1, 3, acrylonitrile and acrylic ester (meta), a butadiene / — It is advantageous to perform a polymerization in the combination of 1 3, a methyl methacrylate, and an acrylic acid (meta).] a butadiene also in these. — 1, 3, styrene, butadiene — 1, 3, styrene, and an acrylic acid (meta), a butadiene — 1, 3, acrylonitrile, butadiene

[0048] As amount of the emulsification distribution stabilizer used, although it changes somewhat with pitches of the class and the emulsion made to require etc., it is usually preferably chosen out of 2 ~ 20% of the weight of the range 0.1 to 30% of the weight to the whole emulsion-polymerization system of reaction. If it becomes difficult for the amount of the emulsification distribution stabilizer used to maintain in the state of stable emulsification of a polymer particle at less than 0.1 % of the weight and it

exceeds 30 % of the weight, emulsion viscosity will rise too much, workability will fall, and it is not desirable.

[0049] As a polymerization catalyst, potassium persulfate, ammonium persulfate, etc. are usually independent respectively, or it uses together with sodium hydrogen sulfite, and redox system catalysts, such as hydrogen-peroxide-tartaric-acid, hydrogen-peroxide-iron salt, hydrogen-peroxide-ascorbic-acid-iron salt, hydrogen-peroxide-Rongalite, and hydrogen-peroxide-Rongalite-iron salt, are used further.

[0050] Moreover, the emulsification distribution stabilizer of this invention can also use together not only independent use but a water soluble polymer, a non-ion forward activator, and an anionic activator. As a water soluble polymer, polyvinyl alcohol system resin, such as esterification objects, such as the formal ghost of polyvinyl alcohol, carboxyl group content polyvinyl alcohol, and polyvinyl alcohol, an acetal ghost, a butyral ghost, an urethane ghost, a sulfonic acid, and a carboxylic acid, the copolymer saponification object of vinyl ester, it, and the monomer that can be copolymerized, etc. are mentioned. As a monomer in which vinyl ester and copolymerization are possible, ethylene, a butylene, Olefins, such as an isobutylene, alpha-octene, alpha-dodecen, and alpha-octadecene An acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, a maleic acid, a maleic anhydride, partial saturation, such as an itaconic acid, — acids, its salt, monochrome, or dialkyl ester Nitril, such as acrylonitrile and a methacrylonitrile, acrylamide, Olefin sulfonic acids, such as amides, such as methacrylamide, an ethylene sulfonic acid, an allyl compound sulfonic acid, and a meta-allyl compound sulfonic acid, or the salts of those, alkyl vinyl ether, a vinyl ketone, N-vinyl pyrrolidone, a vinyl chloride, a vinylidene chloride, etc. are mentioned.

[0051] As water soluble polymers other than polyvinyl alcohol system resin, moreover, methyl cellulose, Ethyl cellulose, a hydroxymethyl cellulose, the hydroxypropyl methylcellulose, Hydroxy butyl methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, A carboxymethyl cellulose, aminomethyl hydroxypropylcellulose, Cellulosics, such as aminoethyl hydroxypropylcellulose Starch, tragacanth, pectin, GRU, an alginic acid, or its salt, Gelatin, a polyvinyl pyrrolidone, polyacrylic acid, its salt polymethacrylic acid, or its salt, Polyacrylamide, poly methacrylamide, vinyl acetate and a maleic acid, The salts or ester of a copolymer with partial saturation acids, such as a maleic anhydride, an acrylic acid; an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, a fumaric acid, and a crotonic acid, the copolymer of styrene and the above-mentioned partial saturation acid, the copolymer of vinyl ether and the above-mentioned partial saturation acid, and said copolymer is mentioned.

[0052] As a nonionic activator, the ester of a polyoxyethylene-alkyl-ether mold, a polyoxyethylene-alkylphenol mold, a polyoxyethylene-polyhydric-alcohol ester mold, polyhydric alcohol, and a fatty acid, oxyethylene oxypropylene block polymer, etc. are mentioned, for example.

[0053] As an anionic activator, a higher-alcohol sulfate, higher-fatty-acid alkali salt, a polyoxyethylene alkylphenol ethereal sulfate salt, alkylbenzene sulfonates, a naphthalenesulfonic acid salt formalin condensate, an alkyl diphenyl ether sulfonate, dialkyl sulfo succinate, higher-alcohol phosphate, etc. are mentioned, for example. Furthermore, in this invention, pH regulators, such as plasticizers, such as phthalic ester and phosphoric ester, a sodium carbonate, sodium acetate, and sodium phosphate, etc. may be used together.

[0054] Moreover, what is necessary is in manufacturing an emulsion by the post-emulsification approach using the emulsification distribution stabilizer of this invention, to dissolve this distributed stabilizer in water, and to drop and agitate the resin of the shape of the shape of a solution, and melting to this, or just to drop and agitate this distributed stabilizer water solution in the resin of a melting condition. What is necessary is just to heat at about 45-85 degrees C, if required although there is especially no need, such as heating, in emulsion-izing. There is especially no limitation in the matter to emulsify, and an epoxy resin, urethane resin, the initial condensate of urea-formalin, the initial condensate of phenol-formaldehyde, an alkyd resin, a ketene dimer, rosin, silicon resin, a wax, polypropylene, polyethylene, asphalt, etc. are mentioned.

[0055] If required, cationic activators, such as nonionic activators, such as a polyoxyethylene-alkyl-

ether mold, a polyoxyethylene-alkylphenol mold, and a polyhydric-alcohol ester mold, or a high-class alkylamine salt, can be made into the start, and each various surfactant used at the time of the above mentioned emulsion polymerization can use them together. Moreover, these activators can also be mixed to the direction of an emulsification object. Furthermore, pH regulators, such as phthalic ester, sodium acetate, and sodium phosphate, may also be used together.

[0056] Furthermore, to the emulsion obtained, the additive according to various applications, such as a cross linking agent, a deck-watertight-luminaire-ized agent, a pigment, a dispersant, a defoaming agent, oils, a viscous modifier, a tackifier, a thickener, a water retention agent, a fiber softening agent, a lubricating agent, and an antistatic agent, is mixable suitably if needed. The emulsion obtained in this way is very useful as a paper processing agent, adhesives, a coating, a textile finishing agent, cosmetics, an engineering-works construction raw material, etc.

[0057] Moreover, in this invention, the redispersible emulsion powder excellent in redispersible or coat physical properties can also be obtained by carrying out spray drying of the emulsion which comes to carry out the emulsion polymerization of the acrylic monomer using the emulsification distribution stabilizer like the above. The usual spray drier which sprays a liquid and is dried can be used for spray drying. Any method is used although a disk type, a nozzle ceremony, etc. are held by the format of spraying. Hot blast, a heating steam, etc. are used as a heat source.

[0058] Desiccation conditions are suitably chosen by the magnitude of a spray drier, a class and the concentration of an emulsion, viscosity, the flow rate, etc. 100 degrees C – 150 degrees C are suitable for drying temperature. Since deterioration by the heat of acrylic resin will occur if desiccation with a drying temperature sufficient at less than 100 degrees C is not performed but 150 degrees C is exceeded, it is not desirable.

[0059] Moreover, since there is a possibility that powder may carry out caking, and they may condense and block during storage, in order to improve storage stability, as for a redispersible emulsion powder, it is desirable to use an anti-binder. Although it may add to the emulsion powder after spray drying and you may mix to homogeneity, in case an anti-binder carries out spray drying of the emulsion, it is desirable to spray an emulsion on the bottom of existence of an anti-binder from the point that uniform mixing can be performed, and the point of the caking prevention effectiveness. Especially the thing that both are sprayed on coincidence and dried is desirable.

[0060] As an anti-binder, the inorganic powder of a particle is desirable and a calcium carbonate, clay, a silicic anhydride, aluminum silicate, white carbon, talc, an alumina white, etc. are mentioned. The silicic anhydride especially whose mean particle diameter is about 0.01–0.5 micrometers, aluminum silicate, a calcium carbonate, etc. are desirable. Although especially the amount of the anti-binder used is not limited, 2 – 20 % of the weight is desirable to emulsion powder. By adding and agitating this powder underwater, the redispersible emulsion powder obtained in this way can be re-emulsified easily, and can be used like an emulsion.

[0061]

[Example] An example is given to below and this invention is concretely explained to it. In addition, especially, it means weight criteria that it is with the "section" and "%" among an example, as long as there is no notice.

[0062] The repeat number of unit of example 1 [preparation of polyoxyalkylene group content vinyl ester resin (A)] oxyethylene copolymerized the polyoxyethylene monoallyl ether and vinyl acetate of 70 under existence of azobisisobutyronitril in the methanol, and subsequently, after driving out a residual monomer, the *** polyoxyethylene radical content polyvinyl alcohol copolymer which adds and saponifies a sodium-hydroxide methanol solution and is shown in Table 1 was obtained.

[0063] Using a [preparation of pre emulsion] this polyoxyethylene radical content polyvinyl alcohol copolymer as an emulsification distribution stabilizer, mixed distribution of this emulsification distribution stabilizer 20 section, the water 180 section and the methyl-methacrylate 225 section, and the butyl acrylate 185 section was carried out, and the pre emulsion was prepared.

[0064] The 10% water-solution 30 of sodium diphosphate section was taught to 4 opening flask equipped with [preparation of an emulsion] next the thermometer, the impeller, the reflux condenser, and the dropping funnel as the water 90 section, the emulsification distribution stabilizer (10% water solution) 200 above-mentioned section, the pre emulsion 61 above-mentioned section, and a pH regulator, and the emulsion polymerization was started at the polymerization temperature of 70-74 degrees C. After performing an initial polymerization for 30 minutes, keeping polymerization temperature at 70-74 degrees C, the pre emulsion 549 remaining section was dropped over 3 hours, the aging reaction was performed after dropping termination for further 1 hour, the residue monomer was driven out after that, and the emulsion was obtained. In addition, it added in 10 steps from the time of initial polymerization initiation, using 2% of hydrogen-peroxide-solution 50 section, and the 2% water-solution 50 section of sodium ascorbate as a polymerization catalyst. The following evaluations were performed about the obtained emulsion.

[0065] (Polymerization stability) The gravimetry was performed and the following criteria estimated, after filtering the emulsion after an emulsion polymerization with the filter cloth of 120 meshes and air-drying the coarse grain which remained.

AA [.... It is 10% or more [0066] to the weight of the filtered emulsion.] ... It is less than [0.5%] A to the weight of the filtered emulsion.... It is less than [5% 0.5% or more] B to the weight of the filtered emulsion.... It is 5% or more less than 10%C to the weight of the filtered emulsion. (Neglect stability) After carrying out continuation neglect for seven days at the humidistat which maintained obtained emulsion 50g at the temperature of 60 degrees C, it agitated by having cooled radiationally for 3 hours, and the change of state of an appearance was observed. What has A and emulsion destruction in some which are changeless as compared with an early thing was set to E, and the meantime was divided into the three-stage of B, C, and D, and was evaluated.

[0067] (Dilution stability) The obtained emulsion was adjusted to 3% of pitches, and it put into the glass tube with a bore [of 7mm], and a die length of 1m, and sealed, the amount (volume) of the supernatant of 24 hours after was measured, and the following criteria estimated.

A ... It is less than [5%] B to the total amount of the emulsion of preparation... It is 5% or more less than 20%C to the total amount of the emulsion of preparation... It is 20% or more [0068] to the total amount of the emulsion of preparation. (Machine stability) The amount of the aggregate which was made to carry out high-speed rotation for 10 minutes by 10kg of loads at 30 degrees C, and generated the obtained emulsion using the chestnut type machine stability measuring instrument (the Hitachi Koki Co., Ltd. make, B13SH type) was measured, and the following criteria estimated.

A ... It is less than [1%] B to the amount of emulsions... It is 1% or more less than 25%C to the amount of emulsions... It is 25% or more [0069] to the amount of emulsions. Moreover, spray drying of the emulsion obtained the account of a top was carried out in 120-degree C hot blast to the solid content of an emulsion under 5% of existence of silicic anhydride impalpable powder (anti-binder), and the redispersible emulsion powder was obtained. The following evaluations were performed about the obtained redispersible emulsion powder.

[0070] (Redispersible) The redispersible emulsion powder 100 obtained section was added and agitated in the water 100 section, and the situation of re-emulsification was observed. The valuation basis is as follows.

A [... [0071] which was not re-emulsified] ... B re-emulsified within 5 minutes ... C re-emulsified within 5 - 30 minutes ... D re-emulsified exceeding 30 minutes (Emulsion film water resisting property) The redispersible emulsion powder 100 obtained section was added and agitated in the water 100 section, re-dispersion liquid were prepared, these re-dispersion liquid were dried, the coat with a thickness of 500 micrometers was built, it was immersed underwater, and the condition of a coat was observed. The valuation basis is as follows.

AA [.... [0072] re-emulsified] ... A which had very little film swelling B which was not re-emulsified Hardly re-emulsified C The **** polyoxyalkylene group content polyvinyl alcohol copolymer shown in

Table 1 according to examples 2-6 and one to example of comparison 9 example 1 was prepared, and the emulsion and the redispersible emulsion powder were prepared like the example 1. About the emulsion and redispersible emulsion powder which were obtained, the same evaluation as an example 1 was performed. The result of an example and the example of a comparison is shown in Table 2.

[0073]

[Table 1]

Polyoxyalkylene group Aceto acetyl Class Content It winds and is **. Whenever [saponification] Average degree of polymerization Cloudy point Radical content (Mol %) carrying out — unit (mol %) (degree C) (mol %) Example 1 POEMA 1.8 70 35 80 72 — 2 POEMA 12.0 8 70 300 75 — 3 POEMA 3.0 32 45 200 77 — 4 POEMA 5.0 15 73 120 77 — ** 5 POEMA 5.0 15 60 200 73 — ** 6 POEVE 5.0 15 60 200 71 — ** 7 POEAA 5.0 15 60 200 82 — 8 POEMA 5.0 15 60 200 77 2.0 Example 1 of a comparison POEMA 0.5 15 60 200 76 — ** 2 POEMA 25.0 15 60 200 82 — 3 POEMA 5.0 260 200 72 — 4 POEMA 5.0 120 60 200 83 — 5 POEMA 5.0 15 25 200 31 — 6 POEMA 5.0 15 85 200 81 — 7 POEMA 5.0 15 60 30 75 — ** 8 POEMA 5.0 15 60 700 54 — ** 9 POEMA 5.0 15 60 200 60 —

[0074] The class of notes polyoxyalkylene group is as follows.

POMEA: Polyoxyethylene monoallyl-ether POEVE:polyoxyethylene vinyl ether POEAA: Polyoxyethylene acrylic-acid amide [0075]

[Table 2]

Emulsion evaluation Redispersible emulsion evaluation Polymerization Neglect Dilution Machine Redispersible Emulsion film Stability Stability Stability Stability ***** Example 1 B.B A B B A ** 2 B A A A A A ** 4 B AA A A A A ** 5 AA A A A A A A ** 6 AA A A A A A A ** 7 AA A A A A AA ** 8 AA AA A AAA Example 1 of a comparison C B CB CB ** 2 C C CB B C ** 3 C C C C B B ** 4 CBB BB B ** 5 C C C C D C ** 6 CB C B B C ** 7 C C B C C C ** 8 B B B B B B ** 9 C C C C CC [0076]

[Effect of the Invention] this invention — the repeat unit of an oxy-alkylene group — the polyoxyalkylene group of 5-100 — 1-20 mol % — it contains, further, whenever [average saponification] is 30-80 mol %, average degree of polymerization is 50-500, and in order to use for an emulsification distribution stabilizer the polyoxyalkylene group content vinylester resin (A) whose cloudy point of a water solution is 70 degrees C or more 4% of the weight, the effectiveness excellent in emulsification dispersion force is shown, and the emulsion obtained shows the effectiveness excellent in polymerization stability, neglect stability, dilution stability, and machine stability. Furthermore, the re-distribution emulsion powder obtained from this emulsion shows the effectiveness excellent in redispersible and the water resisting property of an emulsion film.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-297107

(P2000-297107A)

(43)公開日 平成12年10月24日(2000.10.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 F 2/22		C 08 F 2/22	4 F 0 7 0
8/12		8/12	4 J 0 0 2
20/12		20/12	4 J 0 1 1
290/06		290/06	4 J 0 2 7
C 08 J 3/12	1 0 1	C 08 J 3/12	1 0 1 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-106234

(71)出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号

梅田スカイビル タワーイースト

(72)発明者 枝澤 勝巳

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 渋谷 光夫

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 乳化分散安定剤及びそれを用いたエマルジョン、再分散性エマルジョン粉末

(57)【要約】

【課題】 乳化分散力に優れた乳化分散安定剤を提供し、更に重合安定性、放置安定性、希釈安定性、機械安定性に優れたエマルジョン及び再分散性エマルジョン粉末を提供すること。

【解決手段】 オキシアルキレン基の繰り返し単位が5～100のポリオキシアルキレン基を1～20モル%含有し、更に平均ケン化度が3.0～8.0モル%、平均重合度が5.0～5.00で、かつ、4重量%水溶液の疊点が7.0℃以上であるポリオキシアルキレン基含有ビニルエステル系樹脂(A)からなる乳化分散安定剤及びエマルジョン、再分散性エマルジョン粉末。

(2)

I
【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシアルキレン基の繰り返し単位が5～100のポリオキシアルキレン基を1～20モル%含有し、更に平均ケン化度が30～80モル%、平均重合度が50～500で、かつ、4重量%水溶液の疊点が70℃以上であるポリオキシアルキレン基含有ビニルエステル系樹脂（A）からなることを特徴とする乳化分散安定剤。

【請求項2】 ポリオキシアルキレン基ビニルエステル系樹脂（A）に、更にアセトアセチル基を含有させることを特徴とする請求項1記載の乳化分散安定剤。

【請求項3】 アセトアセチル基含有量が0.1～5モル%であることを特徴とする請求項2記載の乳化分散安定剤。

【請求項4】 請求項1～3いずれか記載の乳化分散安定剤を用い、アクリル系モノマーを乳化重合してなることを特徴とするエマルジョン。

【請求項5】 請求項1～3いずれか記載の乳化分散安定剤とアクリル系モノマーを含有するプレエマルジョンを用いて、アクリル系モノマーを乳化重合してなることを特徴とするエマルジョン。

【請求項6】 請求項4又は5記載のエマルジョンを噴霧乾燥してなることを特徴とする再分散性エマルジョン粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、不飽和单量体の乳化重合時の乳化分散安定剤及びその用途に関し、更に詳しくはアクリル系モノマーの乳化重合において、優れた乳化分散力を示すポリオキシアルキレン基含有ビニルエステル系樹脂からなる乳化分散安定剤及びその用途に関するものである。

【発明の属する技術分野】

【0002】

【従来の技術】従来、ビニルエステル系モノマー、特に酢酸ビニルの乳化重合に際しては乳化分散安定剤としてはポリビニルアルコール系樹脂が使用されている。そして、ポリビニルアルコール系樹脂の重合度、ケン化度、残酢基の分布等により、得られたエマルジョン粘度、耐水性、安定性等が大きく影響されることが知られている。

【0003】又、変性ポリビニルアルコール系樹脂を分散安定剤として用いたものに、特公平3-60321号公報や特公昭60-54961号公報がある。特公平3-60321号公報開示技術は、オキシアルキレン基を重合体側鎖に有するビニルエステル系樹脂からなる分散安定剤に関するものであり、特公昭60-54961号公報開示技術は、アセト酢酸エステル化ポリビニルアルコールを乳化剤として用いた乳化重合方法に関するものである。

【0004】

2

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、アクリル系モノマーの乳化重合に際しては、近年では、アクリル系モノマーを乳化分散安定剤の水溶液に混合分散した溶液（プレエマルジョン）をアクリル系モノマーの重合反応系に滴下する方法が行われるが、ポリビニルアルコール系樹脂を乳化分散安定剤に用いた場合では、ポリビニルアルコール系樹脂とアクリル系モノマーとの親和性が低く、乳化分散力の不足のため、このプレエマルジョンを得ることができず、アクリル系モノマーの滴下方法にて乳化重合せざるを得ないため、得られるアクリル系エマルジョンについては良好な重合安定性や性状のエマルジョンが得られないのが現状である。

【0005】更に、ポリビニルアルコール系樹脂とアクリル系モノマーとの親和性を改善するため、ポリビニルアルコール系樹脂のケン化度を下げることが考えられるが、逆に乳化重合時の温度65～85℃において、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液に疊点が発現し、乳化分散力が低下し、乳化重合に適さなくなる。

【0006】一方、オキシアルキレン基を有するポリビニルアルコール系樹脂を分散安定剤として用いた特公平3-60321号公報やアセト酢酸エステル化ポリビニルアルコール系樹脂を分散安定剤として用いた特公昭60-54961号公報では、エマルジョンの放置安定性、希釈安定性等が改善されているものの、まだまだ満足のいくものではなく、更なる向上が求められている。更に、上記公報等はプレエマルジョンに関する記載はなく、プレエマルジョンを用いた乳化重合に対応した乳化分散安定剤が求められている。

【0007】又、再分散性エマルジョン粉末については、通常のエマルジョンに比較して粉末であることにより取り扱いが容易で、水を含まないので輸送が容易で、使用時には粉末を水に添加し攪拌することにより水中に再分散して通常のエマルジョンと同様に使用できる長所を持っているが、化学的性能、物理的性能に優れたアクリル系樹脂エマルジョンについては再分散性に優れたエマルジョンは得られていないのが実情であり、再分散性や被膜の性能に優れた再分散性エマルジョン粉末の要求が高まっている。

【0008】そこで、本発明ではこのような背景下において、乳化分散力に優れた乳化分散安定剤を提供し、更に重合安定性、放置安定性、希釈安定性、機械安定性に優れたエマルジョン及び再分散性、エマルジョンフィルムの耐水性に優れた再分散性エマルジョン粉末を提供することを目的とするものである。

【0009】

【問題点を解決するための手段】本発明者等は、上記の事情に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、オキシアルキレン基の繰り返し単位が5～100のポリオキシアルキレン基を1～20モル%含有し、更に平均ケン化度が30～80モル%、平均重合度が50～500で、かつ、4重

50

(3)

³
量%水溶液の疊点が70℃以上であるポリオキシアルキレン基含有ビニルエステル系樹脂(A)からなる乳化分散安定剤が上記目的に合致することを見出し、本発明を完成した。

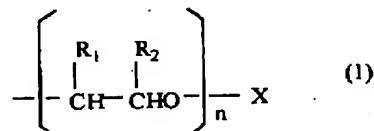
【0010】本発明では、ポリオキシアルキレン基含有ビニルエステル系樹脂(A)に、更にアセトアセチル基を含有させることがエマルジョンフィルムの耐水性及び重合安定性の点で好ましい。又、本発明は、上記乳化分散安定剤を用いてアクリル系モノマーを乳化重合してなるエマルジョン及び該エマルジョンを噴霧乾燥してなる再分散性エマルジョン粉末を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるポリオキシアルキレン基含有ビニルエステル系樹脂(A)中のオキシアルキレン基とは、下記一般式(1)で示される構造を有するものである。

【0012】

【化1】



ここで、R₁、R₂は水素又はアルキル基、Xは水素、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、スルホン酸塩基等の有機残基のいずれかで、nは5～100の整数である。

【0013】Xは通常水素であることが好ましく、nは5～100、好ましくは15～55のポリオキシアルキレン基が実用的で、ポリオキシアルキレン基としてはポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基等が効果的であるが、好ましくはポリオキシエチレン基がより効果的である。

【0014】ポリオキシアルキレン基含有ビニルエステル系樹脂(A)の製造方法としては、特に限定されることなく任意の方法が挙げられる。例えば、①ポリオキシアルキレンの存在下にビニルエステルを重合する方法、②ポリオキシアルキレン基を有する不飽和单量体とビニルエステルを共重合する方法、③ポリビニルアルコールに酸化アルキレンを後反応させる方法等が挙げられる。中でも、②の方法が樹脂の製造面、性能面から実用的である。以下②の方法について具体的に説明する。

【0015】ポリオキシアルキレン基を有する不飽和单量体としては次のようなものが例示される。但し、本発明ではこれらのみに限定されるものではない。

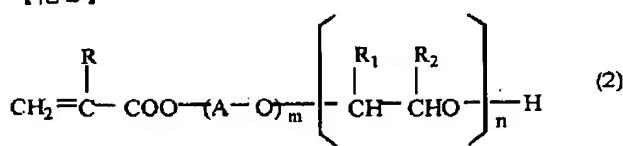
(メタ) アクリル酸エステル型

一般式(2)で示されるもので、具体的にはポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等が挙げられる。

(3)

【0016】

【化2】



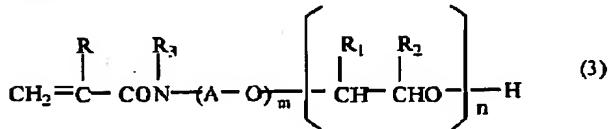
ここで、Rは水素又はメチル基、Aはアルキレン基、置換アルキレン基、フェニレン基、置換フェニレン基のいずれかで、mは0又は1以上の整数、nは5～100、好ましくは15～55の整数である。

【0017】(メタ) アクリル酸アミド型

一般式(3)で示されるもので、具体的にはポリオキシエチレン(メタ)アクリル酸アミド、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリル酸アミド、ポリオキシエチレン(1-(メタ)アクリルアミド-1, 1-ジメチルプロピル)エステル等が挙げられる。

【0018】

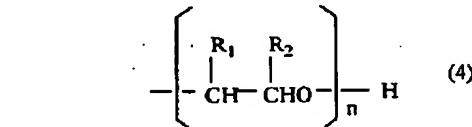
【化3】



ここで、R₃は水素又はアルキル基又は下記一般式(4)で示される結合種、A、R、R₁、R₂、m、nは前記と同様のものである。

【0019】

【化4】



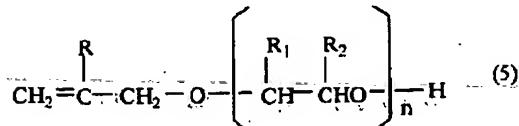
ここで、R₁、R₂、nは前記と同様のものである。

【0020】(メタ) アリルアルコール型

一般式(5)で示されるもので、具体的にはポリオキシエチレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシプロピレン(メタ)アリルエーテル等が挙げられる。

40 【0021】

【化5】



ここで、R、R₁、R₂、nは前記と同様のものである。

【0022】ビニルエーテル型

一般式(6)で示されるもので、具体的にはポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニル

50

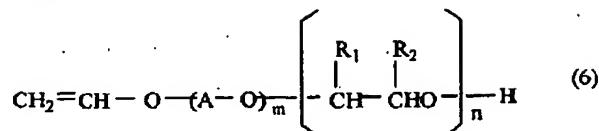
(4)

5

エーテル等が挙げられる。

【0023】

【化6】



ここで、A、R₁、R₂、m、nは前記と同様のものである。これらのポリオキシアルキレン基を含有する単量体の中でも上記一般式(6)で示される(メタ)アリルアルコール型のものが好適に用いられる。

【0024】又、上記の単量体と共に重合するビニルエステルとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、バーサティック酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が単独又は併用して用いられるが、中でも酢酸ビニルが実用性の面で特に好ましい。

【0025】本発明においては、かかる重合の際に前述した如きポリオキシアルキレン基を含有する不飽和単量体、ビニルエステル以外の他の一般的な単量体を10モル%以下、好ましくは5モル%以下を本発明の乳化分散安定剤の水溶性が損なわれない範囲内で存在せしめて重合を行っても良い。該単量体としては、下記のものが挙げられる。

【0026】[エチレン性不飽和カルボン酸アルキルエステル]クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、イタコン酸メチル、イタコン酸エチル、ソルビン酸メチル、ソルビン酸エチル、マレイイン酸モノアルキルエステル、マレイイン酸ジアルキルエステル、オレイン酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル等が挙げられる。

【0027】[飽和カルボン酸のアリルエステル]ステアリン酸アリル、ラウリル酸アリル、ヤシ油脂肪酸アリル、オクチル酸アリル、酪酸アリル等が挙げられる。

[α-オレフィン]エチレン、プロピレン、α-ヘキセン、α-オクテン、α-デセン、α-ドデセン、α-ヘキサデセン、-α-オクタデセン等が挙げられる。

【0028】[エチレン性不飽和カルボン酸] (メタ)アクリル酸、クロトン酸、(無水)マレイイン酸、フマル酸、イタコン酸、並びにこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[アルキルビニルエーテル]プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシリビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシリビニルエーテル、ドデシリ

6

ビニルエーテル、テトラデシルビニルエーテル、ヘキサデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル等が挙げられる。

【0029】[アルキルアリルエーテル]プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシリアリルエーテル、オクチルアリルエーテル、デシリアリルエーテル、ドデシリアリルエーテル、テトラデシルアリルエーテル、ヘキサデシルアリルエーテル、オクタデシルアリルエーテル等が挙げられる。

【その他】(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アリルスルホン酸塩、エチレン性不飽和スルホン酸塩、スチレン、塩化ビニル等が挙げられる。

【0030】共重合するに当たっては特に制限はなく公知の重合方法が任意に用いられるが、普通メタノール、エタノール、あるいはイソプロピルアルコール等のアルコールを溶媒とする溶液重合が実施される。勿論、乳化重合、懸濁重合も可能である。かかる溶液重合において単量体の仕込み方法としては、先ずビニルエステルの全量と前記ポリオキシアルキレン基含有不飽和単量体の一部を仕込み、重合を開始し、残りの不飽和単量体を重合期間中に連続的に又は分割的に添加する方法、前者を一括仕込みする方法等任意の手段を用いることができる。

【0031】共重合反応は、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレノニトリル、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の公知のラジカル重合触媒や低温活性触媒を用いて行われる。又、反応温度は40℃～沸点程度の範囲から選択される。

【0032】上記の如き方法により得られるポリオキシアルキレン基を含有するビニルエステル系樹脂は、ビニルエステル成分を更にケン化してビニルアルコール成分に変えることが必要で、該ケン化度は30～80モル%である。より好ましくは40～75モル%であり、特に好ましくは50～70モル%である。該ケン化度が30モル%未満では該ポリオキシアルキレン基含有ビニルエステル系樹脂の4重量%水溶液の曇点を70℃以上にすることが困難となり、80モル%を越えると該ポリオキシアルキレン基含有ビニルエステル系樹脂のアクリル系モノマーに対する乳化分散力が低下することとなる。

【0033】ケン化に当たっては共重合体をアルコール、ベンゼン、酢酸メチル等に溶解しアルカリ触媒の存在下に行われる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられる。アルコール中の共重合体の濃度は20～50重量%の範囲から選ばれる。ケン化反応時にケン化溶媒中に少量の水(全量に対して0.1～5%程度)をアルコールと共に併用しても良い。ケン化触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化

(5)

7

カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラートの如きアルカリ触媒が挙げられる。かかる触媒の使用量はビニルエステルに対して1～100ミリモル当量にすることが必要である。又、硫酸、塩酸等の酸触媒を用いてケン化することも可能である。

【0034】かくして、本発明に用いるポリオキシアルキレン基含有ビニルエステル系樹脂(A)が得られるわけであるが、かかるポリオキシアルキレン基の含有量が1～20モル%であることが必要で、好ましくは1.5～15モル%、更に好ましくは2～10モル%である。該含有量が1モル%未満では乳化重合時に疊点が発現し乳化分散力が低下することとなり、20モル%を越えると親水性が高くなりすぎアクリル系モノマーとの親和性が低下することとなる。

【0035】更に、該ビニルエステル系樹脂(A)の平均重合度については、50～500であることが必要で、好ましくは100～400、特に好ましくは150～250である。該平均重合度が50未満ではエマルジョンポリマー粒子の機械安定性が不足することとなり、500を越えると30～80モル%のケン化度ではポリオキシアルキレン基を導入しても4重量%水溶液の疊点を70℃以上に維持することができなくなる。

【0036】又、本発明では、ポリオキシアルキレン基含有ビニルエステル系樹脂(A)について、該ビニルエステル系樹脂(A)の4重量%水溶液における疊点が70℃以上であることも重要であり、好ましくは75～100℃、特に好ましくは80～100℃である。かかる疊点が70℃未満では乳化重合時に疊点が発現し、該ビニルエステル系樹脂(A)のアクリル系モノマーに対する乳化分散能力が損なわれることとなり本発明の効果を発揮しない。

【0037】該ビニルエステル系樹脂(A)の疊点を70℃以上にするには、オキシアルキレン基の含有量、オキシアルキレン基の繰り返し単位の数、ビニルエステル系樹脂のケン化度、ビニルエステル系樹脂の平均重合度を上記範囲の中で、コントロールすることにより得られる。

【0038】かくして本発明のポリオキシアルキレン基含有ビニルエステル系樹脂(A)が得られ、乳化分散力に優れた乳化分散安定剤として用いられ、特にアクリル系モノマーの乳化重合の乳化分散安定剤として好ましく用いられ、安定したプレエマルジョンを形成することができる。

【0039】更に本発明では、上記ポリオキシアルキレン基含有ビニルエステル系樹脂(A)に、更にアセトアセチル基を含有させることがエマルジョンフィルムの耐水性及び重合安定性を向上させる点で好ましい。アセトアセチル基の含有量については、0.1～5モル%であることが好ましく、更には0.5～3モル%、特に1.

8

～2モル%が好ましい。該含有量が0.1モル%未満では耐水性の向上が顕著に発揮されず、5モル%を越えると得られるエマルジョンの放置粘度安定性が低下したり、得られたビニルエステル系樹脂(A)の疊点が低下したりして好ましくない。

【0040】アセトアセチル基を含有させる方法としては、特に限定されないが、例えば下記の方法が挙げられる。

①アセトアセチル基含有エチレン性不飽和モノマーを製造し、これを上記ビニルエステルと共に重合する。ここでアセトアセチル基含有エチレン性不飽和モノマーは、例えば次の方法によって取得される。

【0041】①-1 官能基含有エチレン性不飽和モノマーにジケテンを反応させる。

①-2 該モノマーとアセト酢酸エステルとをエステル交換反応する。

①-1の場合の官能基としてはヒドロキシル基、アミド基、ウレタン基、アミノ基、カルボキシル基等が挙げられる。官能基含有エチレン性不飽和モノマーのうち好適なものは、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルアクリレート等である。

【0042】②上述の官能基含有エチレン性不飽和モノマー成分を含むビニルエステル系樹脂にジケテンを反応させる。反応は例えば酢酸等の有機酸を共存させた共重合体にジケテンを添加して加熱攪拌すればよい。

③アセト酢酸エステルとエステル交換可能な官能基(ヒドロキシル基やエステル基)を含有するエチレン性不飽和モノマー成分を含むビニルエステル系樹脂とアセト酢酸エステルとをエステル交換反応する。

④ビニルエステル系樹脂にアセトアセチル基含有エチレン性不飽和モノマーをグラフト重合又は共存重合する。

【0043】上記①-1又は②の場合のジケテンの反応は無触媒の他、第3級アミン、酸(硫酸等)、塩基性塩(酢酸ナトリウム等)、有機金属化合物(ジブチルスズラウレート等)の触媒存在下に行うことができる。上記①-2又は③の場合のアセト酢酸エステルの反応は、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酸化鉛等のエステル交換触媒の存在下に行うことが好ましい。上記のアセトアセチル基を含有させる方法のうち、工業的には①及び②の方法が特に好ましい。尚、アセトアセチル基を含有させるに際して、ポリオキシアルキレン基を含有させると同時にあってもよいし、ポリオキシアルキレン基を含有させると同時にあってもよい。

【0044】かくして本発明のポリオキシアルキレン基含有ビニルエ斯特ル系樹脂(A)からなる乳化分散安定剤は、乳化重合、後乳化方法等によりエマルジョンを製造するのに有用である。乳化重合を実施するに当たって

(6)

9

は、①水、乳化分散安定剤及び重合触媒の存在下に不飽和单量体を一時又は連続的に添加して、加熱、攪拌する如き通常の乳化重合法や②水、乳化分散安定剤及び重合触媒の存在下に、不飽和单量体を乳化分散安定剤の水溶液に混合分散した分散液（プレエマルジョン）を一時又は連続的に添加して、加熱、攪拌する如き乳化重合法が実施し得る。

【0045】乳化重合の対象となる不飽和单量体としては、エチレン性不飽和单量体、ブタジエン系单量体等が挙げられる。エチレン性不飽和单量体としては、酢酸ビニル、アクリル系モノマー、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、スチレン、エチレン等が挙げられ、これらの単独重合もしくは共重合が実施し得る。これらの中でも、本発明の乳化分散安定剤を用いてアクリル系モノマーを乳化重合してなるエマルジョンは機械的安定性、放置安定性、顔料分散安定性等の点で良好である。

【0046】アクリル系モノマーとしては、特に限定されないが、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル等が挙げられる。アクリル系モノマーの乳化重合については、上記②の乳化重合法にて実施することが重合時の粗粒子発生量を抑制することができる点で好ましい。

【0047】又、ブタジエン系单量体としては、ブタジエン-1, 3、2-メチルブタジエン-1, 3、2, 3-ジメチルブタジエン-1, 3、2-クロロブタジエン-1, 3等があり、これらは単独又はエチレン性不飽和单量体と混合して用いられる。これらの中でもブタジエン-1, 3とスチレン、ブタジエン-1, 3とスチレンと（メタ）アクリル酸、ブタジエン-1, 3とアクリロニトリル、ブタジエン-1, 3とアクリロニトリルとスチレン、ブタジエン-1, 3とアクリロニトリルと（メタ）アクリル酸エステル、ブタジエン-1, 3とメタクリル酸メチルと（メタ）アクリル酸の組合せで重合を行うのが有利である。

【0048】乳化分散安定剤の使用量としては、その種類、要求させるエマルジョンの樹脂分等によって多少異なるが、通常乳化重合反応系の全体に対して0.1～30重量%、好ましくは2～20重量%の範囲から選ばれる。乳化分散安定剤の使用量が0.1重量%未満ではポリマー粒子の安定な乳化状態で維持することが困難となり、30重量%を越えるとエマルジョン粘度が上昇しそして作業性が低下することとなり好ましくない。

【0049】重合触媒としては、普通過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等がそれぞれ単独又は酸性亜硫酸ナトリウムと併用して、更には過酸化水素-酒石酸、過酸化水素-鉄塩、過酸化水素-アスコルビン酸-鉄塩、

(6)

10

過酸化水素-ロンガリット、過酸化水素-ロンガリット-鉄塩等のレドックス系触媒が用いられる。

【0050】又、本発明の乳化分散安定剤は単独使用のみならず、水溶性高分子や非イオン性活性剤、アニオン性活性剤を併用することもできる。水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、カルボキシル基含有ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールのホルマール化物、アセタール化物、ブチラール化物、ウレタン化物、スルホン酸、カルボン酸等のエステル化物等のポリビニルアルコール系樹脂、ビニルエステルとそれと共に重合可能な单量体との共重合体ケン化物等が挙げられる。ビニルエステルと共に重合可能な单量体としてはエチレン、ブチレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル等、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩類、アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。

【0051】又、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性高分子として、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アミノメチルヒドロキシプロピルセルロース、アミノエチルヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体類、デンプン、トラガント、ペクチン、グルー、アルギン酸又はその塩、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸又はその塩ポリメタクリル酸又はその塩、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、酢酸ビニルとマレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、スマル酸、クロトン酸等不飽和酸との共重合体、スチレンと上記不飽和酸との共重合体、ビニルエーテルと上記不飽和酸との共重合体及び前記共重合体の塩類又はエステル類が挙げられる。

【0052】非イオン性活性剤としては、例えばポリオキシエチレン-アルキルエーテル型、ポリオキシエチレン-アルキルフェノール型、ポリオキシエチレン-多価アルコールエステル型、多価アルコールと脂肪酸とのエster、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックポリマー等が挙げられる。

【0053】アニオン性活性剤としては、例えば高級アルコール硫酸塩、高級脂肪酸アルカリ塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル硫酸塩、アルキルベンゼンズルホン酸塩、ナフタリンスルホン酸塩ホルマリ

(7)

II

ン縮合物、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、高級アルコールリン酸エステル塩等が挙げられる。更に本発明では、フタル酸エステル、リン酸エステル等の可塑剤、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等のpH調整剤等も併用され得る。

【0054】又、本発明の乳化分散安定剤を用いて後乳化方法によりエマルジョンを製造するに当たっては、該分散安定剤を水に溶解し、これに溶液状又は溶融状の樹脂を滴下し攪拌するか、溶融状態の樹脂中に該分散安定剤水溶液を滴下し攪拌すればよい。エマルジョン化に当たり加熱等の必要は特にないが、必要であれば45～85℃程度に加熱すればよい。乳化する物質には特に限定ではなく、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、尿素一ホルマリン初期縮合物、フェノール一ホルムアルデヒド初期縮合物、アルキッド樹脂、ケテンダイマー、ロジン、シリコン樹脂、ワックス、ポリプロピレン、ポリエチレン、アスファルト等が挙げられる。

【0055】必要であればポリオキシエチレンーアルキルエーテル型、ポリオキシエチレンーアルキルフェノール型、多価アルコールエステル型等の非イオン性活性剤、又は高級アルキルアミン塩等のカチオン性活性剤を始めとし、前記した乳化重合時に使用される各種界面活性剤が何れも併用可能である。又これらの活性剤は乳化対象物の方に混合しておくことも可能である。更にフタル酸エステル、酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等のpH調整剤も併用され得る。

【0056】更に得られるエマルジョンには、必要に応じて架橋剤、耐水化剤、顔料、分散剤、消泡剤、油剤、粘性改質剤、粘着付与剤、増粘剤、保水剤、繊維柔軟剤、平滑剤、帯電防止剤等、各種用途に応じた添加剤を適宜混合することができる。かくして得られるエマルジョンは、紙加工剤、接着剤、塗料、繊維加工剤、化粧品、土木建築原料等として非常に有用である。

【0057】又、本発明では、上記の如き乳化分散安定剤を用いて、アクリル系モノマーを乳化重合してなるエマルジョンを噴霧乾燥することにより、再分散性や被膜物性に優れた再分散性エマルジョン粉末を得ることもできる。噴霧乾燥には、液体を噴霧して乾燥する通常の噴霧乾燥機が使用できる。噴霧の形式によりディスク式やノズル式等が挙げられるが、何れの方式も使用される。熱源としては熱風や加熱水蒸気等が用いられる。

【0058】乾燥条件は、噴霧乾燥機の大きさや種類、エマルジョンの濃度、粘度、流量等によって適宜選択される。乾燥温度は100℃～150℃が好適である。乾燥温度が100℃未満では充分な乾燥が行われず、150℃を越えるとアクリル系樹脂の熱による変質が発生するため好ましくない。

【0059】又、再分散性エマルジョン粉末は、貯蔵中に粉末同士が粘結して凝集しブロック化してしまう恐れ

12

があるため、貯蔵安定性を向上するために、抗粘結剤を使用することが好ましい。抗粘結剤は噴霧乾燥後のエマルジョン粉末に添加し均一に混合してもよいが、エマルジョンを噴霧乾燥する際に、エマルジョンを抗粘結剤の存在下に噴霧することが均一な混合を行う得る点、粘結防止効果の点から好ましい。同時に両者を噴霧して乾燥することが特に好ましい。

【0060】抗粘結剤としては、微粒子の無機粉末が好ましく、炭酸カルシウム、クレー、無水珪酸、珪酸アルミニウム、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイト、等が挙げられる。特に平均粒子径が約0.01～0.5μmの無水珪酸、珪酸アルミニウム、炭酸カルシウム等が好ましい。抗粘結剤の使用量は特に限定されないが、エマルジョン粉末に対して2～20重量%が好ましい。かくして得られる再分散性エマルジョン粉末は、該粉末を水中に添加して攪拌することにより、容易に再乳化しエマルジョンと同様に使用することができる。

【0061】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは、特に断わりのない限り、重量基準を意味する。

【0062】実施例1

【ポリオキシアルキレン基含有ビニルエステル系樹脂(A)の調製】オキシエチレンの繰り返し単位数が70のポリオキシエチレンモノアリルエーテルと酢酸ビニルをメタノール中でアゾビスイソブチロニトリルの存在下で共重合し、次いで、残存モノマーを追い出した後、水酸化ナトリウムメタノール溶液を加えてケン化して表1に示される如きポリオキシエチレン基含有ポリビニルアルコール共重合体を得た。

【0063】【プレエマルジョンの調製】該ポリオキシエチレン基含有ポリビニルアルコール共重合体を乳化分散安定剤として用い、該乳化分散安定剤20部、水180部及びメタクリル酸メチル225部、アクリル酸ブチル185部を混合分散してプレエマルジョンを調製した。

【0064】【エマルジョンの調製】次に、温度計、攪拌翼、還流冷却器、滴下ロートを備えた4つロフラスコに、水90部、上記乳化分散安定剤(10%水溶液)200部、上記プレエマルジョン61部、及びpH調整剤として第二リン酸ナトリウムの10%水溶液30部を仕込み、重合温度70～74℃にて乳化重合を開始した。重合温度を70～74℃に保ちながら、初期重合を30分間行った後、残りのプレエマルジョン54.9部を3時間かけて滴下し、滴下終了後、更に1時間熟成反応を行い、その後残量单量体を追い出してエマルジョンを得た。尚、重合触媒としては2%の過酸化水素水5.0部、アスコルビン酸ナトリウムの2%水溶液50部を用い、初期重合開始時より10回にわけて添加した。得られたエマルジョンについて以下の評価を行った。

(8)

13

【0065】(重合安定性)乳化重合後のエマルジョンを120メッシュのロブでろ過し、残った粗粒子を風乾した後、重量測定を行い、下記の基準で評価した。

A A . . . ろ過したエマルジョンの重量に対して0.5%未満

A . . . ろ過したエマルジョンの重量に対して0.5%以上5%未満

B . . . ろ過したエマルジョンの重量に対して5%以上10%未満

C . . . ろ過したエマルジョンの重量に対して10%以上

【0066】(放置安定性)得られたエマルジョン50gを温度60°Cに保った恒温器に7日間連続放置した後、3時間放冷し攪拌を行い、外観の状態変化を観察した。初期のものと比較して変化のないものをA、エマルジョン破壊があるものをEとし、その間をB、C、Dの3段階にわけて評価した。

【0067】(希釈安定性)得られたエマルジョンを樹脂分3%に調整し、内径7mm、長さ1mのガラス管に入れ、密栓し、24時間後の上澄み液の量(体積)を測定し、下記の基準で評価した。

A . . . 仕込みのエマルジョンの総量に対して5%未満

B . . . 仕込みのエマルジョンの総量に対して5%以上20%未満

C . . . 仕込みのエマルジョンの総量に対して20%以上

【0068】(機械安定性)得られたエマルジョンを、マロン式機械安定性測定器(日立工機社製、B13SH式)を用いて、30°Cにて荷重10kgで10分間高速回転させて生成した凝集物の量を測定し、下記の基準で評価した。

A . . . エマルジョン量に対して1%未満

(8)

14

* B . . . エマルジョン量に対して1%以上25%未満
C . . . エマルジョン量に対して25%以上

【0069】又、上記得られたエマルジョンを、エマルジョンの固体分に対して5%の無水珪酸微粉末(抗粘結剤)の存在下にて、120°Cの熱風中で噴霧乾燥して、再分散性エマルジョン粉末を得た。得られた再分散性エマルジョン粉末について以下の評価を行った。

【0070】(再分散性)得られた再分散性エマルジョン粉末100部を水100部に添加して攪拌し、再乳化の様子を観察した。評価基準は下記の通りである。

A . . . 5分以内に再乳化した

B . . . 5~30分以内に再乳化した

C . . . 30分を越えて再乳化した

D . . . 再乳化しなかった

【0071】(エマルジョンフィルム耐水性)得られた再分散性エマルジョン粉末100部を水100部に添加して攪拌し、再分散液を調製し、該再分散液を乾燥させ、厚み500μmの被膜をつくり、水中に浸漬して被膜の状態を観察した。評価基準は下記の通りである。

AA . . . フィルム膨潤が極めて少なかった

A . . . 再乳化しなかった

B . . . ほとんど再乳化しなかった

C . . . 再乳化した

【0072】実施例2~6、比較例1~9

実施例1に準じて表1に示す如きポリオキシアルキレン基含有ポリビニルアルコール共重合体を調製し、実施例1と同様にエマルジョン及び再分散性エマルジョン粉末を調製した。得られたエマルジョン及び再分散性エマルジョン粉末について、実施例1と同様の評価を行った。

30 実施例及び比較例の結果を表2に示す。

【0073】

【表1】

	ポリオキシアルキレン基	種類	含有量 (モル%)	繰り返 し単位	アセトアセトル			
					ケン化度 (モル%)	平均重合度	曇点 (°C)	基含有量 (モル%)
実施例1	POEMA	1.8	70		35	80	72	—
〃 2	POEMA	12.0	8		70	300	75	—
〃 3	POEMA	3.0	32		45	200	77	—
〃 4	POEMA	5.0	15		73	120	77	—
〃 5	POEMA	5.0	15		60	200	73	—
〃 6	POEVE	5.0	15		60	200	71	—
〃 7	POEAA	5.0	15		60	200	82	—
〃 8	POEMA	5.0	15		60	200	77	2.0
比較例1	POEMA	0.5	15		60	200	76	—
〃 2	POEMA	25.0	15		60	200	82	—
〃 3	POEMA	5.0	2		60	200	72	—
〃 4	POEMA	5.0	120		60	200	83	—
〃 5	POEMA	5.0	15		25	200	31	—
〃 6	POEMA	5.0	15		85	200	81	—
〃 7	POEMA	5.0	15		60	30	75	—

(9)

		15			16		
//	8	POEMA	5.0	15	60	700	54
//	9	POEMA	5.0	15	60	200	60

【0074】注) ポリオキシアルキレン基の種類は以下の通りである。

POMEA: ポリオキシエチレンモノアリルエーテル

POEVE: ポリオキシエチレンビニルエーテル *

* POEAA: ポリオキシエチレンアクリル酸アミド

【0075】

【表2】

実施例	エマルジョン評価				再分散性エマルジョン評価	
	重合安定性	放置安定性	希釈安定性	機械安定性	再分散性	エマルジョンフィルムの耐水性
	1	B	B	A	B	A
// 2	B	A	A	A	A	A
// 4	B	A	A	A	A	A
// 5	AA	A	A	A	A	A
// 6	AA	A	A	A	A	A
// 7	AA	A	A	A	A	AA
// 8	AA	A	A	A	A	AA
比較例 1	C	B	C	B	C	B
// 2	C	C	C	B	B	C
// 3	C	C	C	C	B	B
// 4	C	B	B	B	B	B
// 5	C	C	C	C	D	C
// 6	C	B	C	B	B	C
// 7	C	C	B	C	C	C
// 8	B	B	B	B	B	B
// 9	C	C	C	C	C	C

【0076】

【発明の効果】本発明は、オキシアルキレン基の繰り返し単位が5～100のポリオキシアルキレン基を1～20モル%含有し、更に平均ケン化度が30～80モル%、平均重合度が50～500で、かつ、4重量%水溶液の曇点が70℃以上であるポリオキシアルキレン基含

有ビニルエステル系樹脂(A)を乳化分散安定剤に用いるため、乳化分散力に優れた効果を示し、得られるエマルジョンは重合安定性、放置安定性、希釈安定性、機械安定性に優れた効果を示す。更にかかるエマルジョンより得られる再分散エマルジョン粉末は再分散性、エマルジョンフィルムの耐水性に優れた効果を示す。

30

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 29/04

C 0 8 L 29/04

G

//(C 0 8 F 290/06

218:04)

(10)

F ターム(参考) 4F070 AA32 AC80 AC83 AC84 AE14
DA34
4J002 AC021 AC031 AC071 AC081
BE022 BE042 BF012 BG012
BG041 BG042 BG051 BG052
BG061 BG072 BG102 BG132
BQ002 CH052 FD312
4J011 AA01 KA02 KA10 KA15 KB22
4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 AC07
AC08 BA04 BA05 BA07 BA17
CB02 CB06 CB07 CC02 CD07
CD08 CD09
4J100 AA02P AB02P AB02Q AB02R
AC03P AE09P AG02Q AG03Q
AG04P AG04Q AG05Q AJ02R
AL03P AL03R AL04P AL05P
AL08P AM02P AM02Q AM21P
AS02P AS03P AS04P BA03P
BA08P CA01 CA04 CA05
DA01 DA32 EA06 EA07 FA20